

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 83107472.9

22 Anmeldetag: 29.07.83

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 09 B 57/04**  
**C 08 K 5/34, C 07 D 403/12**  
**C 07 D 405/12, C 07 D 413/12**  
**C 07 D 417/12, C 07 D 403/14**

30 Priorität: 10.08.82 DE 3229733

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
 07.03.84 Patentblatt 84/10

64 Benannte Vertragsstaaten:  
 CH DE GB LI

71 Anmelder: BAYER AG  
 Konzernverwaltung RP Patentabteilung  
 D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: Rolf, Meinhard, Dr.  
 Berta-von-Suttner-strasse 24  
 D-5090 Leverkusen(DE)

72 Erfinder: Neeff, Rütger, Dr.  
 Berta-von-Suttner-strasse 22  
 D-5090 Leverkusen(DE)

72 Erfinder: Müller, Walter, Ing.-grad  
 Pfarrer-Klein-Strasse 3  
 D-5090 Leverkusen 3(DE)

72 Erfinder: Hederich, Volker, Dr.  
 Hufelandstrasse 44  
 D-5000 Köln 80(DE)

54 Isoindolazine, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.

57 Isoindolazine, die in einer ihrer tautomeren Strukturen  
 der Formel



(I)

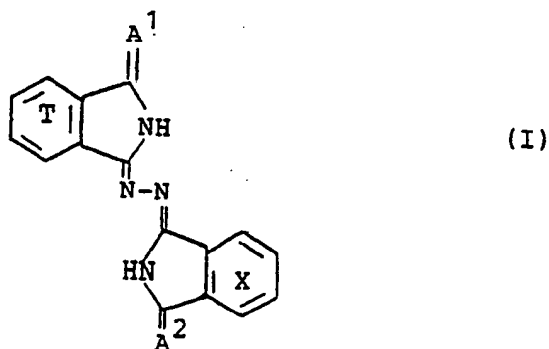
EP 0 101 954 A1

entsprechen,  
 wobei die mit X und T bezeichneten Ringe substituiert  
 sein können und  
 A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> für den zweiwertigen Rest einer Verbindung  
 mit zwei austauschbaren Wasserstoffatomen an einem C-  
 oder N-Atom, insbesondere für den zweiwertigen Rest einer  
 methylenaktiven Verbindung, eines Amins, Hydrazins, Hyd-  
 razids oder Hydrazons stehen sowie die Salze und Komplexe  
 dieser Verbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie  
 ihre Verwendung als Pigmente.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT      5090 Leverkusen, Bayerwerk  
Zentralbereich  
Patente, Marken und Lizenzen   PG/KÜ-c

Isoindolazine, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie  
ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft Isoindolazine, die in einer ihrer  
tautomeren Strukturen der Formel



entsprechen, ihre Salze und Komplexe sowie Verfahren zur  
5 Herstellung dieser Verbindungen und ihre Verwendung.

In Formel (I) können die mit X und T bezeichneten Ringe  
substituiert sein.

A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> stehen für den zweiwertigen Rest einer Ver-  
bindung mit zwei austauschbaren Wasserstoffatomen an

einem C- oder N-Atom, insbesondere für den zweiwertigen Rest einer methylenaktiven Verbindung, eines Amins, Hydrazins, Hydrazids oder Hydrazons.

Die Ringe X und T können beispielsweise 1,2,3- oder 4-  
 5 Substituenten aus der Reihe Halogen, insbesondere Chlor und Brom; C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl und Ethyl; C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, insbesondere Methoxy- und Ethoxy; Carboxy; Nitro; Carbamoyl tragen.

Die zweiwertigen Reste A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> können abgeleitet sein  
 10 von einer methylenaktiven Verbindung der Formel

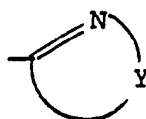


worin R<sup>1</sup> einen die Methylengruppe aktivierenden Rest bedeutet, beispielsweise Cyan; C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxycarbonyl; gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Benzyl, Naphthyl oder Phenyl substituiertes Carbamoyl, wobei Phenyl, Benzyl, Naphthyl, z.B. durch Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Nitro, Trifluormethyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl insbesondere Acetyl, Cyan, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Benzoylamino, Phthalimidyl, Carbamoyl, substituiert sein  
 15 können; C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl, insbesondere Acetyl; Benzoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxycarbonyl, Benzyloxycarbonyl, Phenoxycarbonyl, wobei Benzoyl, Benzyl und Phenoxy beispielsweise durch Halogen, wie Chlor und Brom, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Acylamino, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonylamino, Phthalimidyl, substituiert sein können; gegebenenfalls durch Ha-  
 20  
 25

logen, insbesondere Chlor und Brom, Nitro, Cyan, Trifluor-methyl substituiertes Phenyl.

$R^1$  kann weiterhin für einen heterocyclischen Rest der Formel

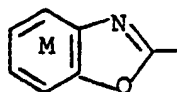
5



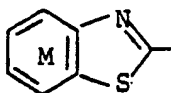
(III)

stehen, in dem Y für die restlichen Glieder eines, gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5- oder 6-gliedrigen Ringes steht. Beispiele für heterocyclische Reste  $R^1$  sind:

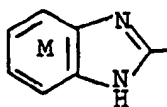
10



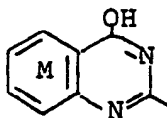
(IV)



(V)



(VI)

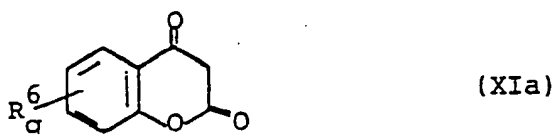
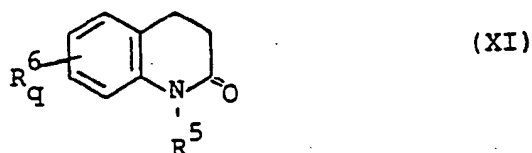
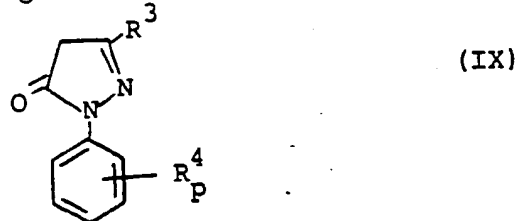


(VII)

Die mit M bezeichneten Ringe in den Formeln (IV) -  
 (VII) können substituiert sein, z.B. durch Halogen,  
 vorzugsweise Chlor und Brom; Nitro;  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, vor-

zugsweise Methyl und Ethyl;  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy, vorzugsweise Methoxy und Ethoxy.

Weiterhin können die Reste  $A^1$  und  $A^2$  von cyclischen methylenaktiven Verbindungen beispielsweise der folgenden Formeln abgeleitet sein:



in den Formeln VIII - XIa bezeichnen z.B.:

$R_1, R^2$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl; gegebenenfalls durch Halogen, wie Chlor und Brom,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ -

C<sub>6</sub>-Alkoxy oder Nitro substituiertes Phenyl;  
 - und  $\beta$ -Naphthyl;

- 5      R<sup>3</sup>      C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, vorzugsweise Methyl; Amino;  
          C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl; Carbamoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-  
          Alkoxycarbonyl;
- R<sup>4</sup>      C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl; C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy; Halogen, vorzugs-  
          weise Chlor; Nitro;
- p      0, 1 oder 2;
- z      O oder S;
- 10      R<sup>5</sup>      Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, vorzugsweise  
          Methyl;
- R<sup>6</sup>      Halogen, vorzugsweise Chlor; Nitro;
- q      0, 1, 2, 3 oder 4.

15      Stehen A<sup>1</sup> und/oder A<sup>2</sup> für den Rest eines Amins, so  
          handelt es sich vorzugsweise um ein Amin der Formel

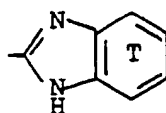


in der

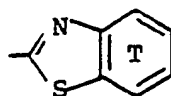
R<sup>7</sup>      für einen gegebenenfalls maximal 3-fach durch  
          Halogen, wie Chlor und Brom, Nitro, Cyan, Car-

5

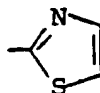
bamoyl, Trifluormethyl, Phthalimidyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonylamino, vorzugsweise Acetylamino, Benzoylamino, das seinerseits durch Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Nitro weiter-substituiert sein kann, substituierten Phenyl-rest; α- oder β-Naphthyl oder einen Rest der Formeln



(XIII)

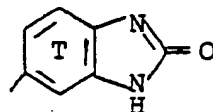


(XIV)



(XV)

10



(XVI)

steht, wobei

T die oben angegebene Bedeutung hat.

15

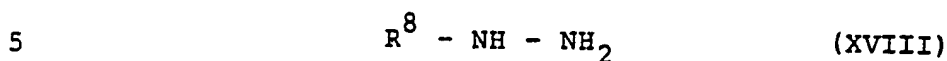
Geeignete Hydrazinreste A<sup>1</sup> und/oder A<sup>2</sup> leiten sich vorzugsweise von Hydrazinen der Formel



ab, in der

$R^7$  die zu Formel (XII) angegebene Bedeutung hat.

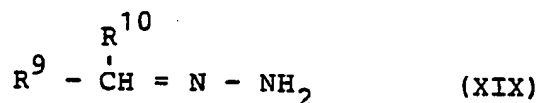
$A^1$  und/oder  $A^2$  in Formel (I) stehen weiterhin für ein Hydrazid der Formel



in der

$R^8$  vorzugsweise  $C_1$ - $C_6$ -Alkylcarbonyl oder gegebenenfalls durch Halogen, wie Chlor und Brom, Nitro, Cyan, Carbamoyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylcarbonylamino, vorzugsweise Acetyl-  
 10 tylamino, Benzoylamino, Phthalimidyl substituiertes Benzoyl bezeichnet.

Schließlich können sich  $A^1$  und/oder  $A^2$  von einem Hydrazon der Formel

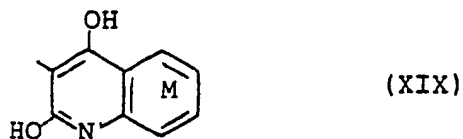


15 ableiten, in der

$R^9$  vorzugsweise für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl und

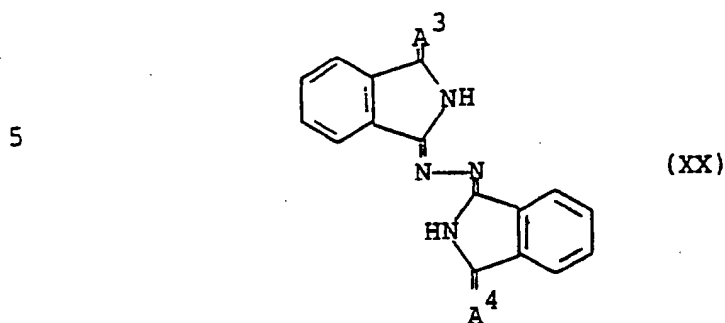
$R^{10}$  vorzugsweise für gegebenenfalls durch Chlor, Nitro,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylcarbonylamino, vorzugsweise Acetyl, Phthalimidyl, Cyan, Carbamoyl oder Trifluor-  
 20 methyl substituiertes Phenyl oder einen heterocyclischen Rest der Formel





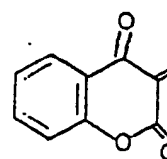
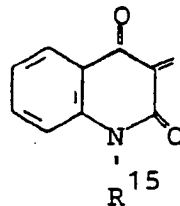
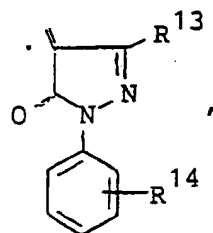
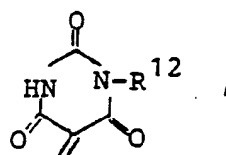
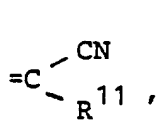
in der M die oben angegebene Bedeutung hat.

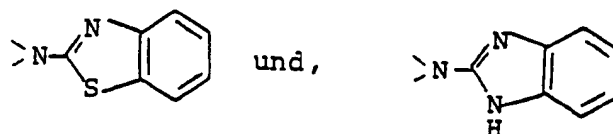
Bevorzugte Verbindungen entsprechen in einer ihrer tautomeren Strukturen der Formel



in der

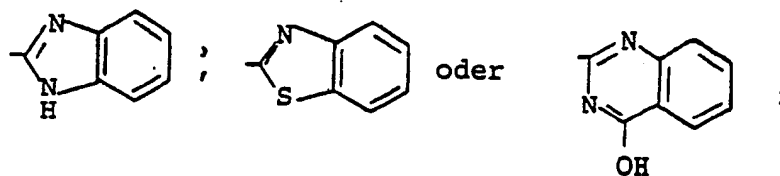
$A_3$ ,  $A_4$  folgende Bedeutungen annehmen können:





wobei bezeichnen

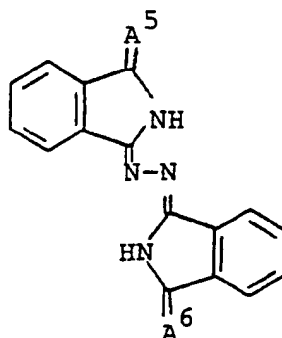
- 5  $R^{11}$  Cyan; Carbamoyl;  $C_1$ - $C_4$ -Alkylcarbamoyl; Phenylcarbamoyl, wobei Phenyl durch Chlor,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Nitro,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy weitersubstituiert sein kann;  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy-carbamoyl;



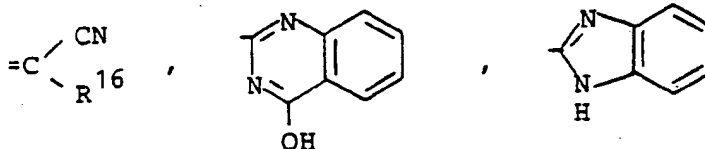
- $R^{12}$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl;  
 $R^{13}$  Methyl, Ethoxycarbonyl oder Amino;  
 10  $R^{14}$  Chlor, Methyl oder Nitro;  
 $R^{15}$  Wasserstoff oder Methyl.

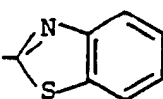
Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel

- 10 -



in der  $A^5$ ,  $A^6$  folgende Bedeutungen haben:



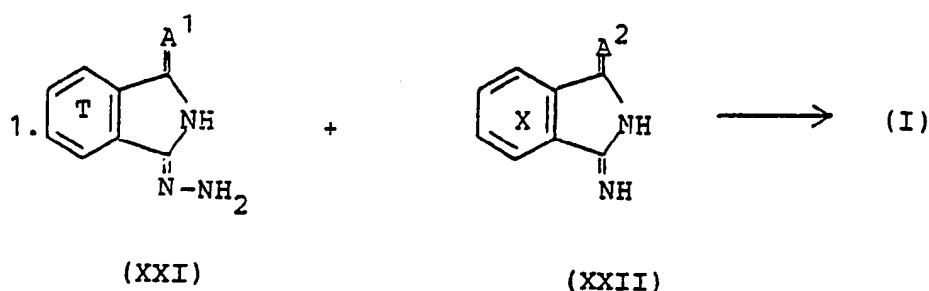
und  ; wobei  $R^{16}$  für Cyan, Carbamoyl, Methyl-

5 carbamoyl oder Ethylcarbamoyl steht.

Von besonderem Interesse im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind auch die Verbindungen der Formel (I), bei denen  $A^1$  und  $A^2$  gleich sind.

10 Bei den Salzen und Komplexen der Verbindungen der Formel (I) handelt es sich vorzugsweise um Ni-, Zn-, Cr-, Fe-, Cu-, Co-, Mn-, Ba-, Sr-, Ca- oder Cd-Verbindungen.

Zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) bieten sich mehrere Verfahren an.

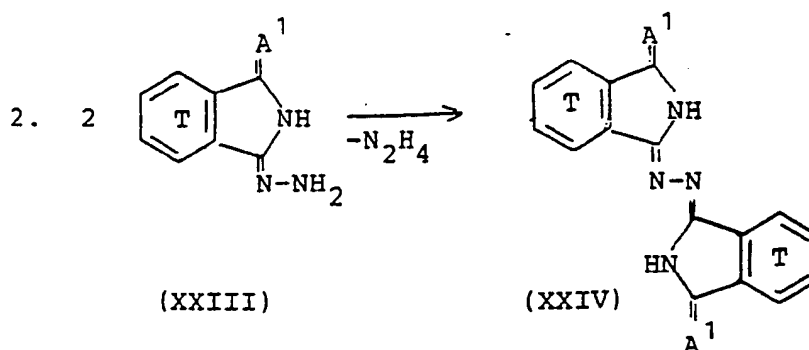


Durch Kondensation der Hydrazinverbindungen (XXI) mit dem Imin (XXII), wobei A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, X und T die obengenannte Bedeutung haben, gelangt man unter Ammoniakabspaltung zu den symmetrischen oder unsymmetrischen Dimeren (I).

Die Reaktion wird zweckmäßig in einem organischen Lösungsmittel unter Zusatz einer Säure bei Temperaturen zwischen 20 und 150°C, bevorzugt zwischen 50 und 120°C durchgeführt.

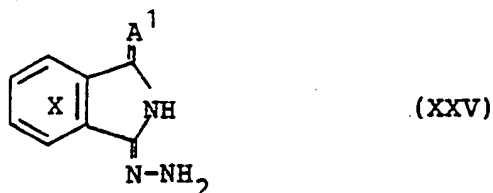
- 10 Geeignete organische Lösungsmittel sind Alkohole wie Methanol, Ethanol, Amylalkohol oder Glykolmonoalkyl-  
 ether; Aromaten wie Chlorbenzol, Nitrobenzol, Toluol;  
 amidische Lösungsmittel wie Formamid, Dimethylformamid,  
 N-Methylpyrrolidon; oder Säuren wie Ameisensäure oder  
 15 Essigsäure.

- Geeignete Säuren sind anorganische wie Salzsäure,  
 Schwefelsäure oder Phosphorsäure bzw. organische wie  
 Ameisensäure, Essigsäure, Chloressigsäure, Dichloressig-  
 säure, Oxalsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfon-  
 20 säure.



Durch saure Dimerisierung der Hydrazine (XXIII) sind unter Abspaltung von Hydrazin die Pigmente (XXIV) zugänglich.

- 5 Anstatt des einheitlichen Ausgangsmaterials (XXIII) kann dieses auch in beliebigem Verhältnis im Gemisch mit dem Hydrazin (XXV)



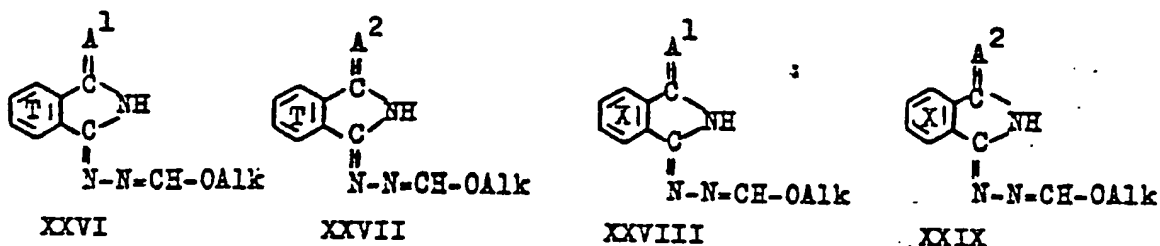
- 10 in die Reaktion eingesetzt werden. Es entstehen dann die entsprechenden gemischten Dimere.

Ebenso können in die Mischkondensation die zu XXIII und XXV analogen Hydrazine mit von A¹ verschiedenen Resten A² eingesetzt werden.

- 15 Die Azin-Synthese durch Dimerisierung von 2 Mol Hydrazon ist literaturbekannt. Sie wird zweckmäßig unter sauren Bedingungen bei erhöhten Temperaturen durchgeführt. Z.B. kann in einem organischen Lösungsmittel mit einer Säure wie unter 1. dargestellt gearbeitet werden, wobei mindestens 1 Mol-Äquivalent an Säure zugesetzt wird. Zweck-

mäßigerweise führt man die Reaktion bei 80 - 200°C, gegebenenfalls unter Druck, durch. Daneben kann die Dimerisierung auch in anorganischen Säuren, z.B. Polyphosphorsäure, durchgeführt werden.

- 5 3. Durch saure Dimerisierung der Alkoxymethylenhydrazine XXVI bis XXIX, gegebenenfalls in Mischung untereinander, unter den für die freien Hydrazine XXIII und XXV angegebenen Reaktionsbedingungen,

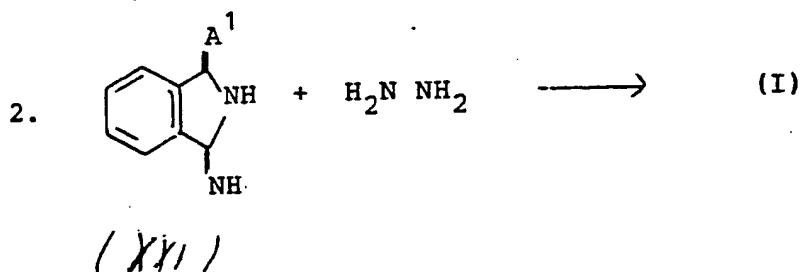


- 10 wobei der Rest Alk für einen C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-, vorzugsweise den Ethylrest steht.
4. Durch Dimerisierung der Alkoxy-methylen-hydrazino-  
verbindungen XXVI bis XXIX bei Gegenwart von methylen-  
aktiven Verbindungen.
- 15 Die Reaktion wird zweckmäßig in einem inerten organischen Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen 50-180°C, vorzugsweise 80-130°C durchgeführt.
- Geeignete Lösungsmittel sind Ethylenglykolmonoalkyl-  
ether, Dimethylformamid, Dimethylacetatamid, N-  
Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Sulfolan.
- 20

Als methylenaktive Verbindungen kommen solche in Frage, wie sie einleitend zur Einführung der Reste A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> beschrieben sind.

5 Die Umsetzung zwischen der Alkoxy-methylen-hydrazin-  
verbindung und der methylenaktiven Verbindung wird da-  
bei vorzugsweise im Molverhältnis 1:1 durchgeführt,  
ein größerer Überschuß an methylenaktiver Verbindung  
wirkt sich nicht nachteilig aus.

5. Verbindungen der Formel (I) sind darüber hinaus durch  
10 Umsetzung des Imins (XXI) mit Hydrazin zugänglich.



Die Umsetzung wird zweckmäßig in einem Lösungsmittel  
unter sauren Bedingungen bei Temperaturen zwischen 40  
und 160°C durchgeführt. Das Hydrazin kann dabei als  
15 freie Base oder auch als Salz, z.B. Chlorid oder Sul-  
fat eingesetzt werden. Geeignete Lösungsmittel sind  
Wasser-, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Butanol,  
Glykol und dessen Ether, z.B. Ethylenglykolmonomethyl-  
ether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykoldi-  
20 methylether; organische Säuren wie Ameisensäure,

Essigsäure oder Propionsäure; aromatische Lösungsmittel wie Toluol, o-Xylol, Chlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol, 1,3-Dichlorbenzol, Nitrobenzol; amidische Lösungsmittel wie Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon oder Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid oder Tetramethylensulfon.

Geeignete Säuren sind anorganische wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure bzw. organische wie Ameisensäure, Essigsäure, Chloressigsäure, Dichloressigsäure, Oxalsäure, Benzosulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure.

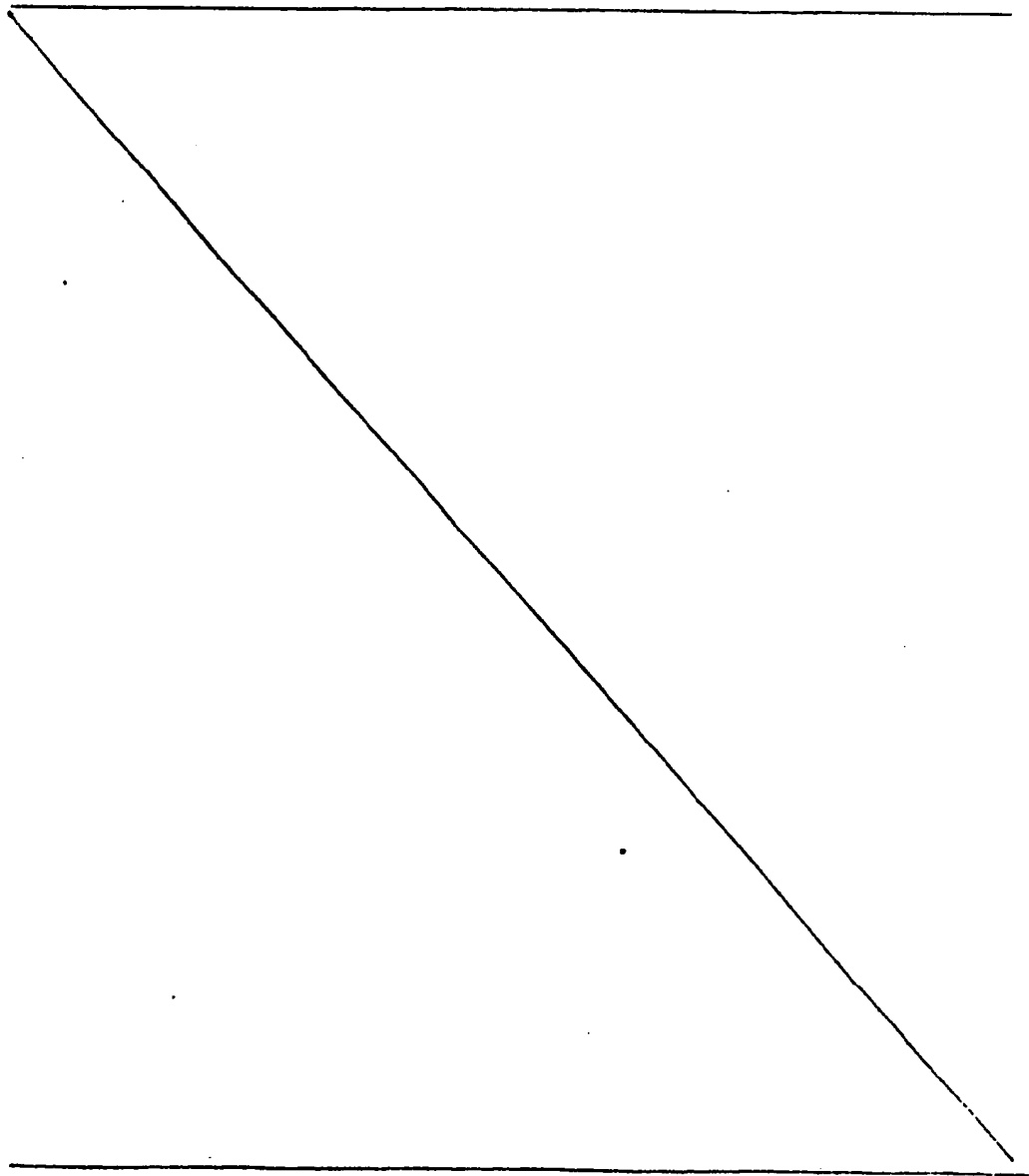
Die Herstellung der Salze bzw. Komplexe der Verbindungen der Formel (I) erfolgt nach an sich bekannten Verfahren, beispielsweise indem man die Verbindungen mit den entsprechenden Metallsalzen in Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon oder Formamid einige Zeit (ca. 5-10 h) auf höhere Temperatur (ca. 140°C) erhitzt.

Die Verbindungen der Formel (I) fallen in einer für die Pigmentanwendung geeigneten Form an oder können durch an sich bekannte Nachbehandlungsverfahren in die geeignete Form überführt werden, z.B. durch Lösen oder Quellen in starken anorganischen Säure wie Schwefelsäure und Austragen auf Eis. Die Feinverteilung kann auch durch Mahlen mit oder ohne Mahlhilfsstoffen wie anorganischen Salzen oder Sand, gegebenenfalls in Anwesenheit von Lösungsmitteln wie Toluol, Xylol, Dichlorbenzol oder N-Methylpyrrolidon erzielt werden. Farbstärke und Transparenz des Pigmentes können durch Variation der Nachbehandlung beeinflusst werden.



Die Farbmittel der Formel (I) eignen sich aufgrund ihrer Licht- und Migrationsechtheit für die verschiedensten Pigmentapplikationen. So können sie zur Herstellung von sehr echt pigmentierten Systemen, wie Mischung mit anderen Stoffen, Zubereitungen, Anstrichmitteln, Druckfarben, gefärbtem Papier und gefärbten makromolekularen Stoffen verwendet werden. Unter Mischung mit anderen Stoffen können z.B. solche mit anorganischen Weißpigmenten wie Titandioxid (Rutil) oder mit Zement verstanden werden. Zubereitungen sind z.B. Flushpasten mit organischen Flüssigkeiten oder Teige und Feinteige mit Wasser, Dispergiermitteln und gegebenenfalls Konservierungsmitteln. Die Bezeichnung Anstrichmittel steht z.B. für physikalisch oder oxidativ trocknende Lacke, Einbrennlacke, Reaktionslacke, Zweikomponentenlacke, Dispersionsfarben für wetterfeste Überzügen und Leimfarben. Unter Druckfarben sind solche für den Papier-, Textil- und Blechdruck zu verstehen. Die makromolekularen Stoffe können natürlichen Ursprungs sein wie Kautschuk, durch chemische Modifikation erhalten werden wie Acetylcellulose, Cellulosebutyrat oder Viskose oder synthetisch erzeugt werden wie Polymerisate, Polyadditionsprodukte und Polykondensate. Genannt seien plastische Massen wie Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyvinylpropionat, Polyolefine, z.B. Polyethylen oder Polyamide, Superpolyamide, Polymerisate und Mischpolymerisate aus Acrylester, Methacrylestern, Acrylnitril, Acrylamid, Butadien, Styrol sowie Polyurethane und Polycarbonate. Die mit den beanspruchten Produkten pigmentierten Stoffe können in beliebiger Form vorliegen.

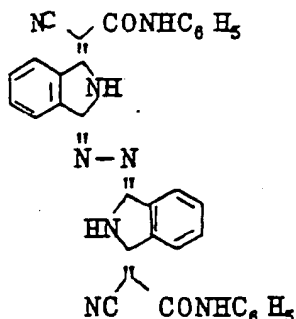
Die Pigmente der Formel (I) sind weiterhin ausgezeichnet wasserecht, öleht, säureecht, kalkecht, alkaliecht, lösungsmittlecht, überlackierecht, überspritzecht, sublimierecht, hitzebeständig, vulkanisierbeständig, sehr  
5 ergiebig und in plastischen Massen gut verteilbar.



Beispiel 1

- a) In ein Gemisch aus 300 ml Dimethylformamid und 10 ml 96 %ige Schwefelsäure trägt man 30 g 1-Hydrazino-3-(cyano-N-phenylcarbamoylmethylen)-isoindolenin ein und rührt 30 Minuten bei 130°C. Den ausgefallenen Niederschlag saugt man heiß ab, wäscht mit Dimethylformamid und Methanol und erhält nach dem Trocknen 21 g (74 % der Theorie) einer rot-orangefarbenen Substanz der Struktur

10



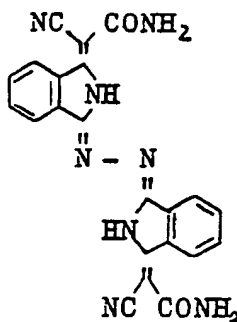
Verwendet man anstelle von Schwefelsäure andere Säuren wie Phosphorsäure, Salzsäure, Dichloressigsäure oder Essigsäure, gelangt man zu ähnlichen Ergebnissen.

- 15 b) In ein Gemisch von 200 ml Dimethylformamid und 15 ml Eisessig gibt man 10 g 1-Hydrazino-3-(cyano-N-phenyl-carbamoylmethylen)-isoindolenin und 9,5 g 1-Amino-3-(cyano-N-phenylcarbamoylmethylen)-iso-indolenin und rührt 2 Stunden bei 140°C. Den entstandenen Niederschlag saugt man heiß ab, wäscht

mit Dimethylformamid und Methanol gut nach und erhält nach dem Trocknen 13 g (68 % der Theorie) einer Verbindung, die spektroskopisch mit dem nach Beispiel 1a erhaltenen Material übereinstimmt, jedoch etwas abweichende coloristische Eigenschaften besitzt.

### Beispiel 2

In ein Gemisch von 200 ml Dimethylformamid und 10 ml 96 %ige Schwefelsäure trägt man 15 g 1-Hydrazino-3-(cyano-carbamoylmethylen)-isoindolenin und rührt unter Stickstoff 1 Stunde bei 80°C. Den entstandenen Niederschlag saugt man heiß ab, wäscht mit Dimethylformamid und Methanol gut nach und erhält nach dem Trocknen 9,8 g (70 % der Theorie) eines farbstarken Gelbpigmentes der Formel

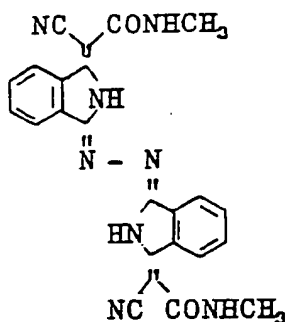


### 15 Beispiel 3

a) In ein Gemisch aus 300 ml Dimethylformamid und 20 ml Essigsäure gibt man 20 g 1-Amino-3-(cyano-N-methyl-carbamoylmethylen)-isoindolenin und setzt unter Stickstoff bei 25°C 5,5 g Hydrazinhydrat (125 % der Theorie) langsam zu.

Nach 2 Stunden bei 40°C werden 10 ml Schwefelsäure (96 %) zugesetzt und 1 Stunde bei 140°C gerührt. Nach der üblichen Isolation werden 15,2 g (82 % der Theorie) eines rotstichig-gelben Pigmentes der Formel

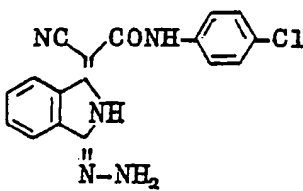
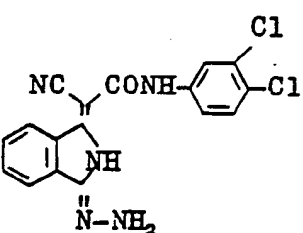
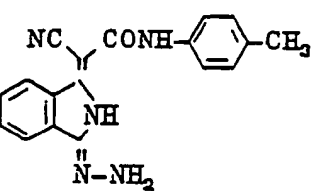
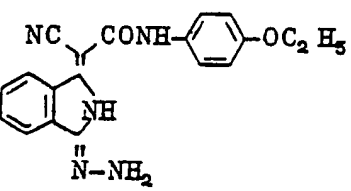
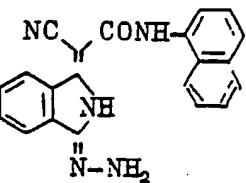
5



erhalten.

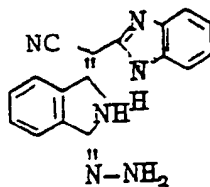
- b) In ein Gemisch aus 120 ml Nitrobenzol und 10 ml Eisessig gibt man 13 g 1-Amino-3-(cyano-N-methyl-carbamoylmethylen)-isoindolenin und setzt bei 110°C 2 ml Hydrazinhydrat zu. Es wird noch 2 Std. bei 110°C nachgerührt, dann abgesaugt und gewaschen. 11,7 g (90 %) eines rotstichig gelben Pigmentes der unter 3a genannten Struktur.

Nach dem in Beispiel 1a genannten Verfahren werden bei Verwendung der in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Hydrazone als Ausgangsmaterialien entsprechende Dimere mit den angegebenen Farbtönen erhalten.

| Beispiel<br>Nr. | Ausgangs-Material   | Farbton des<br>erhaltenen<br>Pigments |
|-----------------|---|---------------------------------------|
| 4               |    | rot                                   |
| 5               |   | rot                                   |
| 6               |  | rot                                   |
| 7               |  | rot                                   |
| 8               |  | gelb                                  |

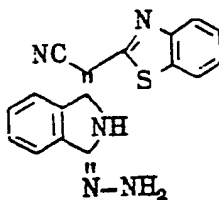
| Beispiel<br>Nr. | Ausgangs-Material | Farbton des<br>erhaltenen<br>Pigments |
|-----------------|-------------------|---------------------------------------|
|-----------------|-------------------|---------------------------------------|

9



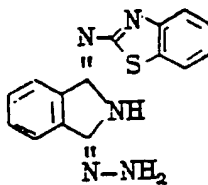
rot

10



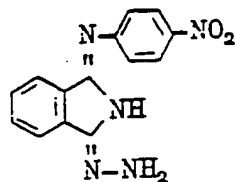
rot

11



orange

12



orange

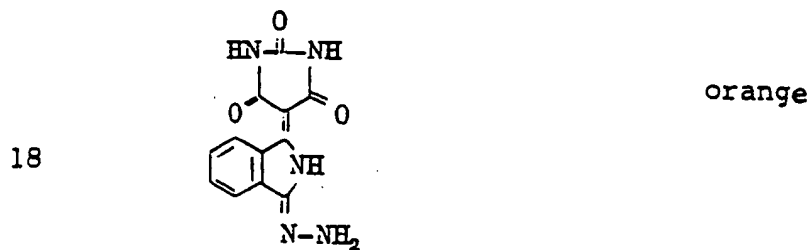
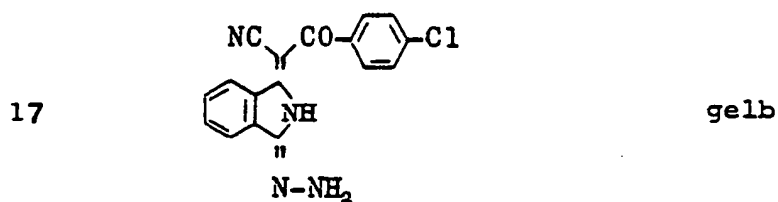
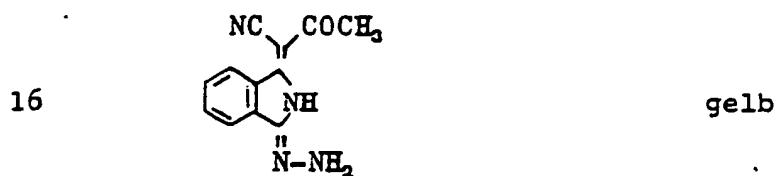
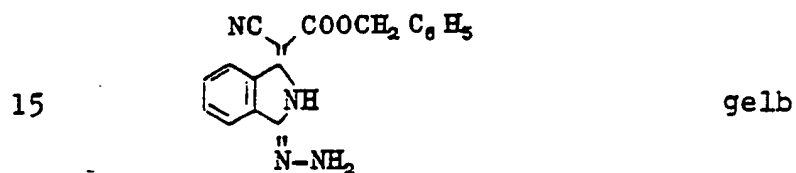
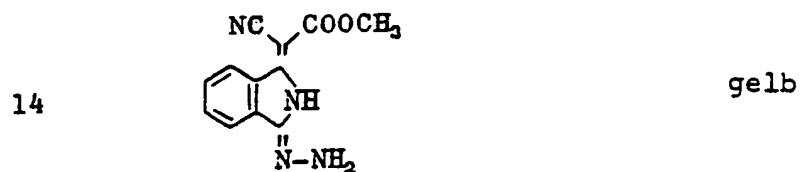
13



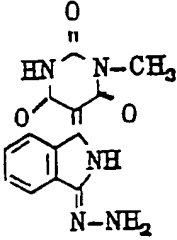
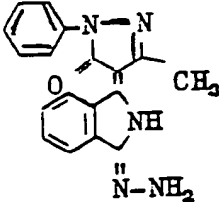
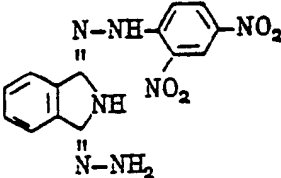
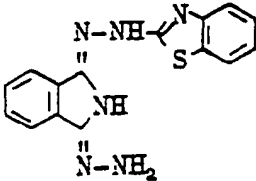
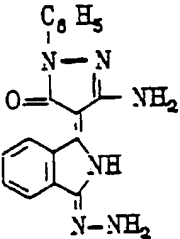
gelb

| Beispiel<br>Nr. | Ausgangs-Material | Farbton des<br>erhaltenen<br>Pigments |
|-----------------|-------------------|---------------------------------------|
|-----------------|-------------------|---------------------------------------|

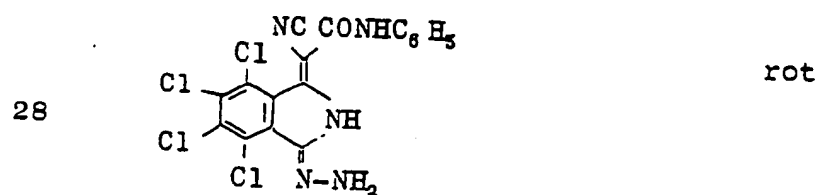
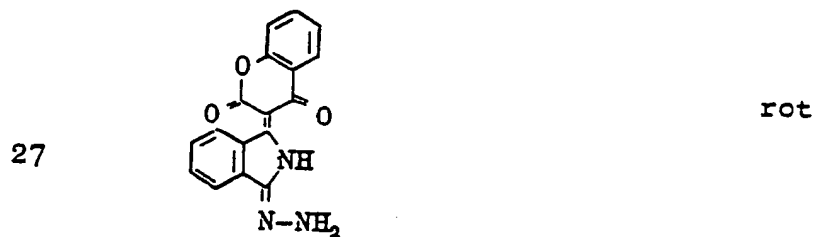
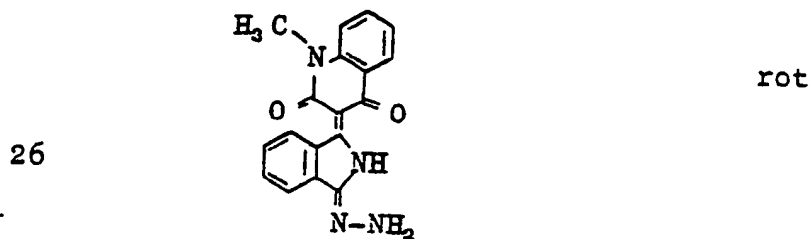
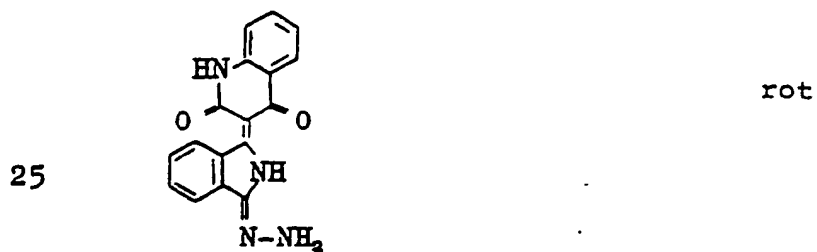
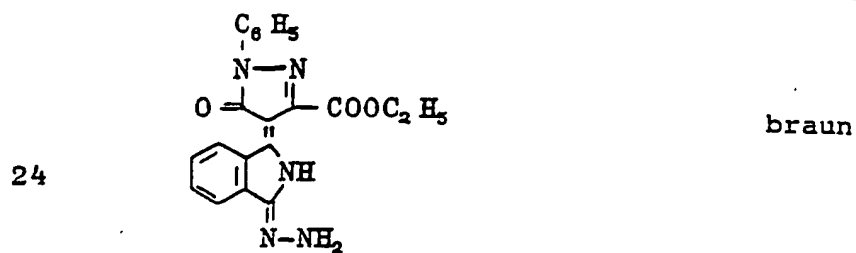
---



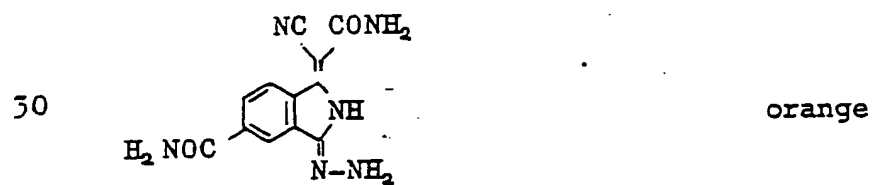
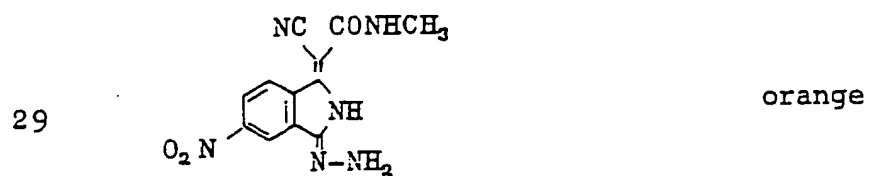


| Beispiel<br>Nr. | Ausgangs-Material  | Farbton des<br>erhaltenen<br>Pigments |
|-----------------|--|---------------------------------------|
| 19              |     | orange                                |
| 20              |    | braun                                 |
| 21              |  | orange                                |
| 22              |   | orange                                |
| 23              |   | braun                                 |

| Beispiel<br>Nr. | Ausgangs-Material | Farbton des<br>erhaltenen<br>Pigments |
|-----------------|-------------------|---------------------------------------|
|-----------------|-------------------|---------------------------------------|

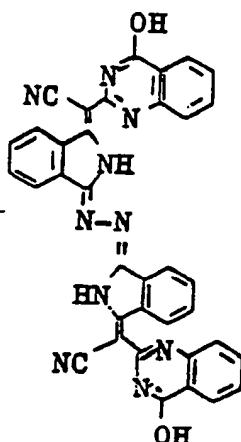


| Beispiel<br>Nr. | Ausgangs-Material | Farbton des<br>erhaltenen<br>Pigments |
|-----------------|-------------------|---------------------------------------|
|-----------------|-------------------|---------------------------------------|

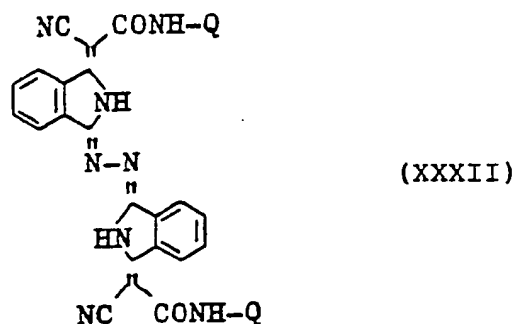


Beispiel 31

In ein Gemisch von 100 ml Dimethylformamid und 8 ml Schwefelsäure (96 %) gibt man 12 g 1-Hydrazino-3-(cyano-chinazolinonyl-2-methylen)-isoindolenin und rührt 15 Minuten bei 130°C. Nach Absaugen und Waschen erhält man 8,0 g (70 % der Theorie) eines roten Pigmentes der Formel

Beispiel 32

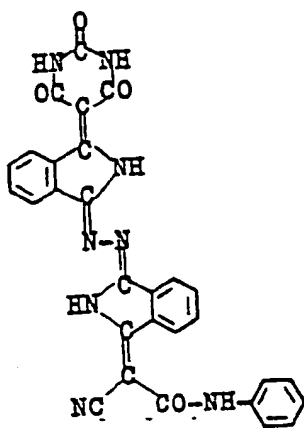
10 In ein Gemisch von 300 ml Dimethylformamid und 10 ml Schwefelsäure (96 %) gibt man 24,1 g (0,1 Mol) 1-Hydrazino-3-(cyano-N-methylcarbamoylmethylen)-isoindolenin und 30,3 g (0,1 Mol) 1-Hydrazino-3-(cyano-N-phenylcarbamoylmethylen)-isoindolenin. Nach einer Stunde bei  
15 140°C saugt man den orangefarbenen Niederschlag ab und erhält nach Waschen und Trocknen 38 g (74 % der Theorie) eines Pigment-Gemisches der Struktur



wobei in statistischer Verteilung jeweils 50 % der Reste Q Methyl bedeuten und die restlichen 50 % Phenyl.

### Beispiel 33

- 5 9,1 g (0,03 Mol) 1-Hydrazino-3-(cyano-N-phenyl-carbamoyl-methylen)-iso-indolenin und 7,7 g (0,03 Mol) 1-Amino-3-(2,4,6-trioxo-pyrimidinyl)-iso-indolenin werden in einer Mischung aus 120 ml Dimethylformamid und 8 ml Eisessig 1 3/4 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Er-
- 10 kalten wird der kristalline Niederschlag abgesaugt, mit Methanol und Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 12,2 g (75 % der Theorie) eines orangeroten Pigments der Struktur



- 15 Nach dem in Beispiel 33 genannten Verfahren werden bei Verwendung der in der nachfolgenden Tabelle aufgeführ-

ten Ausgangsmaterialien die entsprechenden unsymmetrischen Isoindolazine mit den angegebenen Farbtönen erhalten.

| Beispiel<br>Nr. | Ausgangsmaterial<br>Hydrazon | Ausgangsmaterial<br>Imin | Farbton des er-<br>haltenen Pigment |
|-----------------|------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| 34              |                              |                          | orange                              |
| 35              | "                            |                          | orange                              |
| 36              |                              |                          | rot                                 |
| 37              |                              |                          | rot                                 |
| 38              | "                            |                          | orange                              |

| Beispiel<br>Nr. | Ausgangsmaterial<br>Hydrazon | Ausgangsmaterial<br>Imin | Farbton des er-<br>haltenen Pigments |
|-----------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|
| 39              |                              |                          | rot                                  |
| 40              |                              |                          | orange                               |
| 41              | "                            |                          | orange                               |

Beispiel 42

- 5 a) 12 g (0,033 Mol) 1-Ethoxymethylenhydrazino-3-(cyano-N-phenyl-carbamoyl-methylen)-isoindolenin und  
7,5 g (0,043 Mol) 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon(-5)  
werden in 150 ml Dimethylformamid 3 1/4 Std auf  
110°C erhitzt. Man kühlt auf ca. 60°C ab, saugt  
den Niederschlag ab und erhält nach dem Waschen  
mit Dimethylformamid und Methanol 7,4 g (77,2 %  
10 d.Th.) eines Pigmentes, das mit dem in Beispiel 1  
identisch ist.

- b) Ersetzt man im Beispiel 42a das 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon(-5) durch äquimolare Mengen Malondinitril oder Naphthindandion, so erhält man das gleiche Pigment mit 89,6 bzw. 81,3 % Ausbeute.

#### 5 Beispiel 43

- a) 6,7 g (0,017 Mol) 1-Ethoxymethylenhydrazino-3-(cyano-N-p-chlorphenyl-carbamoyl-methylen)-imiso-indolenin und 3,1 g 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon(-5) (0,018 Mol) werden in 80 ml Dimethylformamid 1 Std. auf 110°C erwärmt und anschließend bei 70°C abgesaugt. Man erhält nach dem Waschen und Trocknen 3,9 g (70,9 % der Theorie) eines roten Pigmentes, das mit dem in Beispiel 4 identisch ist.
- b) Führt man die gleiche Umsetzung statt in Dimethylformamid in 80 ml Dimethylsulfoxid durch, so werden 2,9 g (52,9 % der Theorie) des gleichen Pigmentes erhalten.

#### Beispiel 44

- 5 g 1-Ethoxymethylenhydrazino-3-(cyano-N-phenyl-carbamoyl-methylen-)isoindolenin werden in 80 ml Dimethylformamid und 1,7 ml konzentrierter Schwefelsäure auf 130°C erhitzt und 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird auf 60°C abgekühlt, abgesaugt, mit Dimethylformamid, Methanol und Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an orangerotem Pigment, das mit



dem nach Beispiel 1 erhaltenen identisch ist, beträgt  
3,0 g (75 % der Theorie).

Beispiel 45 (Anwendungsbeispiel)

8 g feingemahlenes Pigment gemäß Beispiel 1a werden in  
5 92 g eines Einbrennlackes folgender Zusammensetzung dispergiert:

|    |                           |
|----|---------------------------|
|    | 33 % Alkydharz            |
|    | 15 % Melaminharz          |
|    | 5 % Glykolmonomethylether |
| 10 | 34 % Xylol                |
|    | 13 % Butanol              |

Als Alkydharze kommen Produkte auf Basis synthetischer  
und pflanzlicher Fettsäure wie Kokosöl, Rizinusöl,  
Rizinenöl, Leinöl u.a. in Frage. Anstelle von Melamin-  
15 harze können Harnstoffharze verwendet werden.

Nach erfolgter Dispergierung wird der pigmentierte Lack  
auf Papier-, Glas-, Kunststoff- oder Metall-Folien auf-  
getragen und 30 Minuten bei 130°C eingebrannt. Die  
Lackierungen besitzen sehr gute Licht- und Wetterbestän-  
20 digkeit sowie gute Überlackieretheit.

Beispiel 46 (Anwendungsbeispiel)

0,2 g Pigment nach Beispiel 1a werden mit 100 g Poly-  
ethylen-, Polypropylen- oder Polystyrolgranulat gemischt.

Die Mischung kann entweder bei 220 bis 280°C direkt in einer Spritzgußmaschine verspritzt, oder in einer Strangpresse zu gefärbten Stäben bzw. auf dem Mischwalzwerk zu gefärbten Felle verarbeitet werden. Die Stäbe bzw.  
5 Felle werden gegebenenfalls granuliert und in einer Spritzgußmaschine verspritzt.

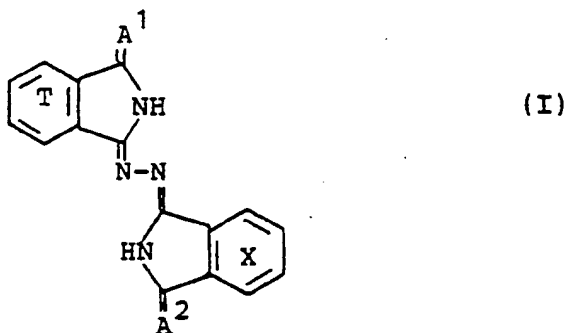
Die organgefarbenen Formlinge besitzen sehr gute Licht- und Migrationsechtheit. In ähnlicher Weise können bei  
280 - 300°C, gegebenenfalls unter Stickstoffatmosphäre,  
10 synthetische Polyamide aus Caprolactam oder Adipinsäure und Hexamethyldiamin oder die Kondensate aus Terephthalsäure und Ethylenglykol gefärbt werden.

#### Beispiel 47 (Anwendungsbeispiel)

Mit einer Druckfarbe, hergestellt durch Anreiben von  
15 35 g Pigment nach Beispiel 1a und 65 g Leinöln und Zugabe von 1 g Siccativ (Co-Naphthenat, 50 %ig in Testbenzin) werden orangefarbene Offset-Drucke hoher Brillanz und Farbstärke und sehr gute Licht- und Lackierechtheiten erhalten. Verwendung dieser Druckfarbe in Buch-, Licht-,  
20 Stein- oder Stahlstichdruck führt zu orangefarbenen Drucken ähnlicher Echtheiten. Verwendet man das Pigment zur Färbung von Blechdruck- oder niedrigviskosen Tiefdrucken oder Drucktinten, erhält man orangefarbene Drucke ähnlicher Echtheiten.

Patentansprüche

1. Isoindolazine, die in einer ihrer tautomeren Strukturen der Formel



5

entsprechen,

wobei die mit X und T bezeichneten Ringe substituiert sein können und

10

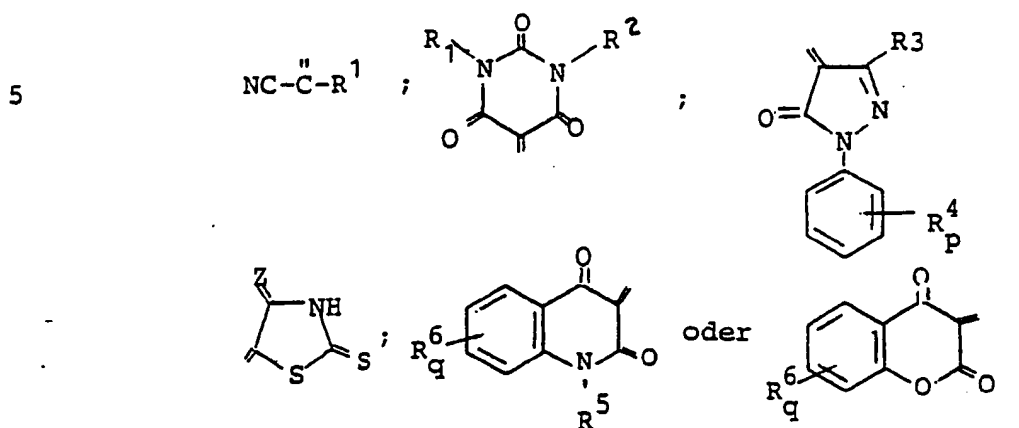
A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> für den zweiwertigen Rest einer Verbindung mit zwei austauschbaren Wasserstoffatomen an einem C- oder N-Atom, insbesondere für den zweiwertigen Rest einer methylenaktiven Verbindung, eines Amins, Hydrazins, Hydrazids oder Hydrazons stehen sowie die Salze und Komplexe dieser Verbindungen.

15

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen die Ringe X und T durch 1,2,3- oder 4 Substituenten aus der Reihe Halogen, insbesondere Chlor und Brom; C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl; insbesondere Methyl und Ethyl; C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy;

insbesondere Methoxy- und Ethoxy; Carboxy; Nitro; Carbamoyl substituiert sind.

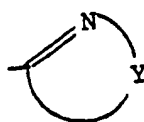
3. Verbindungen gemäß den Ansprüchen 1 und 2, bei denen  $A^1$  und/oder  $A^2$  für



stehen, wobei

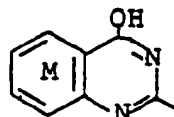
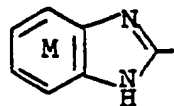
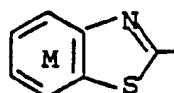
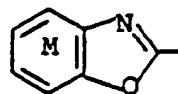
- 10
- 15
- 20
- $R^1$  Cyan;  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy- $C_1$ - $C_6$ -alkoxycarbonyl; gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Benzyl, Naphthyl oder Phenyl substituiertes Carbamoyl, wobei Phenyl, Benzyl, Naphthyl, z.B. durch Chlor, Brom,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy, Nitro, Trifluormethyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylcarbonyl, insbesondere Acetyl, Cyan,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylamino, Benzoylamino, Phthalimidyl, Carbamoyl, substituiert sein können;  $C_1$ - $C_6$ -Alkylcarbonyl, insbesondere Acetyl, Benzoyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxycarbonyl, Benzyloxycarbonyl, Phenoxy carbonyl, wobei Benzoyl, Benzyl und Phenoxy beispielsweise durch Halogen, wie Chlor und

Brom, Nitro,  $C_1-C_6$ -Alkyl, Acylamino, insbesondere  $C_1-C_6$ -Alkylcarbonylamino, Phthalimidyl, substituiert sein können; gegebenenfalls durch Halogen, insbesondere Chlor und Brom, Nitro, Cyan, Trifluormethyl substituiertes Phenyl, oder einen heterocyclischen Rest der Formel



bezeichnet,

in dem Y für die restlichen Glieder eines, gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5- oder 6-gliedrigen Ringes steht, vorzugsweise eines heterocyclischen Rest der Formeln



wobei die mit M bezeichneten Ringe z.B. durch Halogen, vorzugsweise Chlor und Brom, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, vorzugsweise Methyl und Ethyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, vorzugsweise Methoxy und Ethoxy substituiert sein können;

5

R<sub>1</sub>, R<sup>2</sup> Wasserstoff-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl; gegebenenfalls durch Halogen, wie Chlor und Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy oder Nitro substituiertes Phenyl;  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthyl bezeichnen;

10

R<sup>3</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, vorzugsweise Methyl; Amino; C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl; Carbamoyl; C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-carbonyl steht;

R<sup>4</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl; C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy; Halogen, vorzugsweise Chlor; Nitro steht;

15

p 0, 1 oder 2;

z O oder S;

R<sup>5</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, vorzugsweise Methyl;

R<sup>6</sup> Halogen, vorzugsweise Chlor; Nitro und

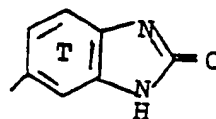
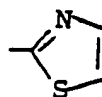
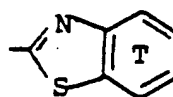
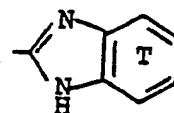
20

q 0, 1, 2, 3 oder 4 bezeichnen.

4. Verbindungen gemäß den Ansprüchen 1 und 2, bei denen  $A^1$  und/oder  $A^2$  für einen Rest  $>N-R^7$  stehen

in der

$R^7$  für einen gegebenenfalls maximal 3-fach durch  
 5 Halogen, wie Chlor und Brom, Nitro, Cyan, Car-  
 bamoyl, Trifluormethyl, Phthalimidyl,  $C_1$ - $C_6$ -  
 Alkylcarbonylamin, vorzugsweise Acetylamin, Benzoylamin, das seinerseits durch Chlor,  $C_1$ -  
 10  $C_6$ -Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Nitro wei-  
 tersubstituiert sein kann, substituierten  
 Phenylrest,  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthyl oder einen  
 Rest der Formeln



steht, wobei

T die oben angegebene Bedeutung hat.

5. Verbindungen gemäß den Ansprüchen 1 und 2, bei denen  $A^1$  und/oder  $A^2$  für einen Rest der Formel



stehen,

- 5 wobei  $R^7$  die in Anspruch 4 angegebene Bedeutung hat.

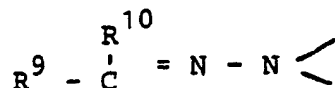
6. Verbindungen gemäß den Ansprüchen 1 und 2, bei denen  $A^1$  und/oder  $A^2$  für einen Rest der Formel



stehen, wobei

- 10  $R^8$   $C_1-C_6$ -Alkylcarbonyl oder gegebenenfalls durch Halogen, wie Chlor und Brom, Nitro, Cyan, Carbamoyl,  $C_1-C_6$ -Alkylcarbonylamino, vorzugsweise Acetylamin, Phthalimidyl substituiertes Benzoyl bezeichnet.

- 15 7. Verbindungen gemäß den Ansprüchen 1 und 2, bei denen  $A^1$  und/oder  $A^2$  für einen Rest der Formel



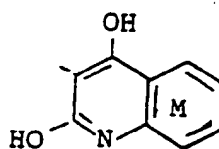
stehen, in der



$R^9$  für Wasserstoff oder  $C_1-C_6$ -Alkyl und

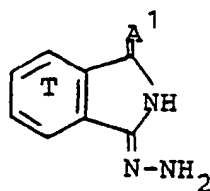
$R^{10}$  für gegebenenfalls durch Chlor, Nitro,  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_1-C_6$ -Alkylcarbonylamino, vorzugsweise Acetylamino, Phthalimidyl, Cyan, Carbamoyl oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder einen heterocyclischen Rest der Formel

5



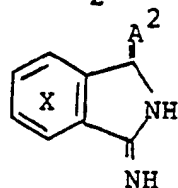
in der M die oben angegebene Bedeutung hat, stehen.

- μ0 8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, daß man ein Hydrazon der Formel



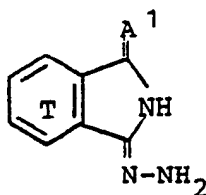
mit einem Imin der

Formel



kondensiert.

9. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, daß man ein Hydrazon der Formel



5

unter sauren Bedingungen kondensiert.

10. Verfahren zum Pigmentieren organischer makromolekularer Stoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man Isoindolazine gemäß den Ansprüchen 1 - 7 verwendet.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0101954

Nummer der Anmeldung

EP 83 10 7472

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE   |   |   |  |
|--|---|---|--|
| Kategorie  | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch                         | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. <sup>3</sup> )  |
| Y  | DE-A-2 142 245 (BASF)<br>* Seite 3, Zeilen 10-24;<br>Beispiele 11-15 *              | 1,8                                       | C 09 B 57/04<br>C 08 K 5/34<br>C 07 D 403/12<br>C 07 D 405/12<br>C 07 D 413/12<br>C 07 D 417/12<br>C 07 D 403/14 |
| Y  | EP-A-O 036 387 (CIBA-GEIGY)<br>* Zusammenfassung *                                  | 1,8                                       |  |
| A  | DE-A-2 504 321 (CIBA-GEIGY)<br>* Seite 20, Zeilen 1-9; Beispiele 112-141 *          | 1   |  |
| A  | FR-A-1 537 299 (BAYER)  |   |  |
| A  | DE-B-2 321 511 (DAINIPPON INK)  |   |  |
|  |   |   | RECHERCHIERTE<br>SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>3</sup> )  |
|  |   |   | C 09 B   |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. |   |   |  |
| Recherchenort<br>DEN HAAG  |   | Abschlußdatum der Recherche<br>16-11-1983 | Prüfer<br>DAUKSCH H.J.   |

EPA Form 1503 03/82

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN  
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  
A : technologischer Hintergrund  
O : mündliche Offenbarung  
P : Zwischenliteratur  
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze

E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  
L : aus andern Gründen angeführtes Dokument  
& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument